

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 13 JAN 2005

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 004 209.8

Anmeldetag: 27. Januar 2004

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verwendung von statistischen
Copolymeren

IPC: B 01 J, B 01 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Verwendung von statistischen Copolymeren

Druckdatum: 2004-01-27

Speicherdatum: 2004-01-26

Verwendung von statistischen Copolymeren

Die Erfindung betrifft die Verwendung von statistischen Copolymeren als Emulgatoren, insbesondere bei der Synthese von Nanopartikeln, sowie Herstellverfahren für solche Partikel.

5

Das Einarbeiten anorganischer Nanopartikel in eine Polymermatrix kann nicht nur die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Schlagzähigkeit, der Matrix beeinflussen, sondern verändert auch ihre optischen Eigenschaften, wie z.B. wellenlängen-abhängige Transmission, Farbe (Absorptionsspektrum) und Brechzahl. In Mischungen für optische Anwendungen spielt die Teilchengröße eine wichtige Rolle, da die Zugabe eines Stoffes mit einer Brechzahl, die von der Brechzahl der Matrix abweicht, zwangsläufig zu Lichtstreuung und letztlich zu Lichtundurchlässigkeit führt. Dabei zeigt die Abnahme der Intensität von Strahlung einer definierten Wellenlänge beim Durchtritt durch ein Gemisch eine starke Abhängigkeit vom Durchmesser der anorganischen Partikel.

10

15

20

25

30

Die Entwicklung geeigneter Nanomaterialien zur Dispersion in Polymeren erfordert nicht nur die Kontrolle der Teilchengröße, sondern auch der Oberflächeneigenschaften der Teilchen. Ein einfaches Vermischen (z.B. durch Extrusion) von hydrophilen Partikeln mit einer hydrophoben Polymermatrix führt zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Partikel im gesamten Polymer und zudem zu ihrer Aggregation. Für das homogene Einarbeiten anorganischer Partikel in Polymere muss deren Oberfläche daher zumindest hydrophob verändert sein. Zusätzlich zeigen insbesondere die nanopartikulären Materialien eine große Tendenz Agglomerate zu bilden, die auch bei einer nachträglichen Oberflächenbehandlung bestehen bleiben.

Überraschend wurde jetzt gefunden, dass es gelingt Nanopartikel direkt mit einer geeigneten Oberflächenmodifikation nahezu agglomeratfrei aus Emulsionen zu fällen, wenn als Emulgator bestimmte statistische Copolymere eingesetzt werden.

5

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von statistischen Copolymeren enthaltend mindestens eine Struktureinheit mit hydrophoben Resten und mindestens eine Struktureinheit mit hydrophilen Resten als Emulgator, insbesondere bei der Synthese von Nanopartikeln aus Emulsionen.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung polymermodifizierter Nanopartikel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in einem Schritt a) eine inverse Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.

15

20

Die Emulsionstechnik zur Erzeugung von Nanopartikeln ist im Prinzip bekannt. So beschreibt M. P. Pileni; J. Phys. Chem. 1993, 97, 6961-6973 die Herstellung von Halbleiterpartikeln, wie CdSe, CdTe und ZnS in inversen Emulsionen.

25

Allerdings erfordern die Synthesen der anorganischen Materialien oft hohe Salzkonzentrationen an Precursormaterialien in der Emulsion, wobei die Konzentration zusätzlich während der Reaktion schwankt. Niedermolekulare Tenside reagieren auf solch hohe Salzkonzentrationen, so dass die Stabilität der Emulsionen gefährdet ist (Paul Kent and Brian R. Saunders; Journal of Colloid and Interface Science 242, 437-442 (2001)). Insbesondere die Steuerung der

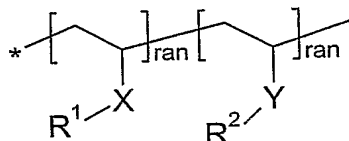
30

Partikelgrößen gelingt nur noch bedingt (M.-H. Lee, C. Y. Tai, C. H. Lu, Korean J. Chem. Eng. 16, 1999, 818-822).

- 5 K. Landfester (Adv. Mater. 2001, 13, No. 10, 765- 768) schlägt die Verwendung von hochmolekularen Tensiden (PEO-PS-Blockcopolymeren) in Kombination mit Ultraschall zur Erzeugung von Nanopartikeln im Teilchengrößenbereich von etwa 150 bis etwa 300 nm aus Metallsalzen vor.
- 10 Durch die Auswahl von statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten ist es jetzt gelungen Emulgatoren zu Verfügung zu stellen, welche die Herstellung von anorganischen Nanopartikeln aus inversen Emulsionen unter Kontrolle der
- 15 Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung ermöglichen. Gleichzeitig gelingt es durch die Verwendung dieser neuen Emulgatoren die Nanopartikel nahezu Agglomerat-frei aus den Dispersionen zu isolieren, da die individuellen Partikel sich unmittelbar Polymer-beschichtet bilden. Darüberhinaus lassen sich die mit dieser Methode erhältlichen
- 20 Nanopartikel besonders einfach und gleichmäßig in Polymeren dispergieren, wobei insbesondere eine unerwünschte Beeinträchtigung der Transparenz solcher Polymere im sichtbaren Licht weitgehend vermieden werden kann.
- 25 Die erfindungsgemäß bevorzugt einzusetzenden statistischen Copolymere zeigen dabei ein Gewichtsverhältnis von Struktureinheiten mit hydrophoben Resten zu Struktureinheiten mit hydrophilen Resten in den statistischen Copolymeren das im Bereich 1:2 bis 500:1, vorzugsweise im Bereich 1:1 bis 100:1 und insbesondere bevorzugt im
- 30 Bereich 7:3 bis 10:1 liegt. Das gewichtsmittlere Molgewicht der statistischen Copolymere liegt üblicherweise im Bereich von $M_w = 1000$

bis 1 000 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 100 000 bis 200 000 g/mol.

Es hat sich dabei gezeigt, dass insbesondere Copolymere, welche der Formel I entsprechen, wobei



X und Y den Resten üblicher nichtionischer oder ionischer Monomere entsprechen und

R^1 steht für Wasserstoff oder eine hydrophobe Seitengruppe, vorzugsweise ausgewählt aus den verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen bei denen ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sein können, und

R^2 steht für eine hydrophile Seitengruppe, die vorzugsweise einen Phosphonat-, Sulfonat-, Polyol- oder Polyether-Rest aufweist, und wobei innerhalb eines Moleküls ---X-R^1 und ---Y-R^2 jeweils mehrere verschiedene Bedeutungen haben können, die erfindungsgemäßen Anforderungen in besonderer Weise erfüllen.

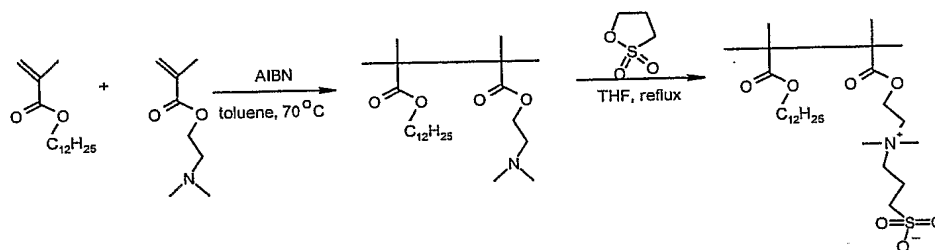
Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäß solche Polymere, bei denen ---Y-R^2 steht für eine Betainstruktur.

Dabei sind solche Polymere gemäß Formel I wiederum besonders bevorzugt, bei denen X und Y unabhängig voneinander stehen für ---O--- , ---C(=O)---O--- , ---C(=O)---NH--- , $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$, Phenyl, Naphthyl oder Pyridiyl. Weiter lassen sich Polymere bei denen mindestens eine Struktureinheit mindestens ein quaternäres Stickstoffatom enthält, wobei R^2 vorzugsweise steht für eine Seitengruppe $\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{---}$

5 $(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-SO_3^-$ oder eine Seitengruppe $-(CH_2)_m-(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-PO_3^{2-}$, wobei m steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 6, insbesondere bevorzugt 2, und n steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 8, insbesondere bevorzugt 3, vorteilhaft einsetzen.

Insbesondere bevorzugt einzusetzende statistische Copolymere lassen sich dabei nach folgendem Schema herstellen:

10



15

20 Dabei werden die gewünschten Mengen von Laurylmethacrylat (LMA) und Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) nach bekannten Verfahren, vorzugsweise in Toluol radikalisch durch AIBN-Zusatz copolymerisiert. Anschließend wird eine Betainstruktur durch Umsetzung des Amins mit 1,3-Propansulton nach bekannten Methoden erhalten.

25 Alternative bevorzugt einzusetzende Copolymere können Styrol, Vinylpyrilidon, Vinylpyridin, halogeniertes Styrol oder Methoxystyrol enthalten, wobei diese Beispiele keine Einschränkung darstellen. In einer anderen ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Polymere verwendet, die dadurch gekennzeichnet sind, dass mindestens eine Struktureinheit ein Oligo- oder Polymer, vorzugsweise ein Makromonomer ist, wobei Polyether,

30

Polyolefine und Polyacrylate als Makromonomere insbesondere bevorzugt sind.

5 Als Precursoren für die anorganischen Nanopartikel lassen sich wasserlösliche Metall-Verbindungen, vorzugsweise Silicium-, Cer-, Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-, Eisen-, Yttrium- und / oder Zirkonium-Verbindungen einsetzen, wobei diese Precursoren vorzugsweise zur Herstellung entsprechender Metalloxid-Partikel vorzugsweise mit einer Säure oder Lauge umgesetzt werden. Dabei
10 können Mischoxide in einfacher Weise durch geeignete Mischung der entsprechenden Precursoren erhalten werden. Die Auswahl geeigneter Precursoren bereitet dem Fachmann dabei keine Schwierigkeiten, es sind alle Verbindungen geeignet, die sich zur Fällung der entsprechenden Zielverbindungen aus wässriger Lösung
15 eignen. Eine Übersicht geeigneter Precursoren zur Herstellungen von Oxiden ist beispielsweise in Tabelle 6 in K. Osseo-Asare „Microemulsion-mediated Synthesis of nanosize Oxide Materials“ in: Kumar P., Mittal KL, (editors), Handbook of microemulsion science and technology, New York: Marcel Dekker, Inc., pp. 559-573
20 gegeben, deren Inhalt ausdrücklich zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung gehört.

Hydrophile Schmelzen können ebenfalls als Precursoren für Nanopartikel im Sinne dieser Erfindung dienen. Eine chemische
25 Umsetzung zur Erzeugung der Nanopartikel ist in diesem Fall nicht zwingend erforderlich.

Insbesondere können auch Alkali- oder Erdalkalisilicate, vorzugsweise Natriumsilicate als Precursoren mit Säure oder Lauge
30 zu Siliciumdioxid umgesetzt werden.

In ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird mindestens eine lösliche Verbindung eines edlen Metalls, vorzugsweise Silbernitrat, mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Citronensäure zu dem Metall umgesetzt.

5

Zur Herstellung von nanopartikulären Metallsulfiden, die erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist, wird eine lösliche Metallverbindung, vorzugsweise eine lösliche Pb-, Cd-, Zn-Verbindung mit Schwefelwasserstoff zu dem Metallsulfid umgesetzt.

10

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine lösliche Metallverbindung, wie vorzugsweise z. B. Calciumchlorid, mit Kohlendioxid zu einem nanopartikulären Metallcarbonat umgesetzt.

15

Insbesondere bevorzugt hergestellte Nanopartikel sind solche, die im wesentlichen aus Oxiden bzw. Hydroxiden von Silicium-, Cer-, Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-, Eisen-, Yttrium- und / oder Zirconium bestehen.

20

Vorzugsweise weisen die Partikel eine mittlere Teilchengröße bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung bzw. Transmissionselektronenmikroskop von 3 bis 200 nm, insbesondere von 20 bis 80 nm und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 50 nm auf. In speziellen ebenfalls bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist die Verteilung der Teilchengrößen eng, d.h. die Schwankungsbreite beträgt weniger als 100 % des Mittelwertes, insbesondere bevorzugt maximal 50 % des Mittelwertes.

25

30

Im Sinne der Verwendung dieser Nanopartikel zum UV-Schutz in Polymeren ist es insbesondere bevorzugt, wenn die Nanopartikel ein

Absorptionsmaximum im Bereich 300 – 500 nm, vorzugsweise im Bereich bis 400 nm aufweisen, wobei besonders bevorzugte Nanopartikel insbesondere im UV-A-Bereich Strahlung absorbieren.

5 Die Durchführung der Emulsionsverfahrens kann dabei auf verschiedenen Wegen erfolgen:

Wie bereits ausgeführt erfolgt die Erzeugung von Partikeln im Schritt b) üblicherweise durch Umsetzung der Precursoren oder durch Abkühlen der Schmelze. Dabei können die Precursoren je nach gewählter Verfahrensvariante mit einer Säure, einer Lauge, einem Reduktions- oder Oxidationsmittel umgesetzt werden.

15 Zur Erzeugung von Partikeln im gewünschten Teilchengrößenbereich ist es insbesondere vorteilhaft, wenn die Tröpfchengröße in der Emulsion im Bereich von 5 bis 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 nm liegt. Die Einstellung der Tröpfchengröße im gegebenen System erfolgt dabei in der dem Fachmann bekannten Weise, wobei die Ölphase vom Fachmann individuell auf das Reaktionssystem abgestimmt wird. Für die Herstellung von ZnO-Partikeln haben sich beispielsweise Toluol und Cyclohexan als Ölphase bewährt.

25 In bestimmten Fällen kann es dabei hilfreich sein, wenn neben dem statistischen Copolymeren ein weiterer Coemulgator, vorzugsweise ein nicht-ionisches Tensid eingesetzt wird. Bevorzugte Coemulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte, länger-kettige Alkanole oder Alkylphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z. B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid).

30

Auch Dispergierhilfsmittel können vorteilhaft eingesetzt werden, wobei vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische

Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymerisate aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymere, modifizierte Stärke, 5 niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerisate oder Mischungen dieser Stoffe verwendet werden.

Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 40, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymere mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%. 10

Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer lassen sich gezielt die gewünschten Eigenschaftskombinationen der benötigten Nanopartikel einstellen. 15 Die entsprechende Einstellung dieser Parameter bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Beispielsweise kann für viele Zwecke bei Normaldruck und Raumtemperatur gearbeitet werden.

20 In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird im Schritt b) eine zweite Emulsion, in der ein Reaktionspartner für die Precursoren emulgiert vorliegt, mit der Precursor-Emulsion aus Schritt a) vermischt. Dieses 2-Emulsions-Verfahren erlaubt die Herstellung von Partikeln mit besonders enger Partikelgrößenverteilung. Dabei kann es 25 insbesondere vorteilhaft sein, wenn die beiden Emulsionen durch Ultraschalleinwirkung miteinander vermischt werden.

30 In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Verfahrensvariante wird die Precursor-Emulsion in Schritt b) mit einem Fällungsmittel versetzt, dass in der kontinuierlichen Phase der Emulsion löslich ist. Die Fällung erfolgt dann durch Diffundieren des Fällungsmittels in die

5 Precursor-enthaltenden Micellen. Beispielsweise können so Titandioxid-Partikel erhalten werden durch Diffundieren von Pyridin in Titanylchlorid-enthaltende Micellen bzw. Silber-Partikel durch Diffundieren von langkettigen Aldehyden in Silbernitrat-enthaltende Micellen.

10 Die erfindungsgemäßen Nanopartikel werden insbesondere in Polymeren verwendet. Polymere in welche die erfindungsgemäßen Nanopartikel gut eingearbeitet werden können sind dabei insbesondere Polycarbonat (PC), Polyethylenterephthalat (PETP), Polyimid (PI), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Copolymere, die mindestens einen Anteil eines der genannten Polymere enthalten.

15 Die Einarbeitung kann dabei durch übliche Methoden zur Herstellung von Polymerzubereitungen erfolgen. Beispielsweise kann das Polymermaterial mit erfindungsgemäßen Nanopartikeln, vorzugsweise in einem Extruder oder Knetter, vermischt werden. Je nach verwendetem Polymer können auch Knetter eingesetzt werden.

20 Ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäßen Partikel besteht dabei darin, dass zur homogenen Verteilung der Partikel in dem Polymer nur ein im Vergleich zu dem Stand der Technik geringer Energieeintrag erforderlich ist.

25 Dabei kann es sich bei den Polymeren auch um Dispersionen von Polymeren, wie beispielsweise Lacke handeln. Hier kann die Einarbeitung durch übliche Mischvorgänge erfolgen.

30 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

Beispiele

Beispiel 1: Synthese der Makrotenside.

5

Der erste Schritt beinhaltet die Synthese eines statistischen Copolymers aus Dodecyl Methacrylat (Laurylmethacrylat; LMA) und Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA). Die Kontrolle des Molekulargewichts kann erreicht werden durch Zugabe von Mercaptoethanol. Das so erhaltene Copolymer wird mit 1,3-Propanesultone modifiziert, um gesättigte Gruppen zuzuführen.

10

Dazu werden 7 g LMA und DMAEMA, in einer Menge entsprechend unten stehender Tabelle 1, in 12 g Toluol vorgelegt und unter Argon bei 70°C nach Reaktionsstart durch Zugabe von 0,033 g AIBN in 1 mL Toluol radikalisch polymerisiert. Das Rohpolymer wird gewaschen, gefriergetrocknet und anschließend mit 1,3-Propansulton, wie in V. Butun, C. E. Bennett, M. Vamvakaki, A. B. Lowe, N. C. Billingham, S. P. Armes, J. Mater. Chem., 1997, 7(9), 1693–1695 beschrieben, umgesetzt.

20

Die Charakterisierung der resultierenden Polymere findet sich in Tabelle 1.

25

Tabelle 1: Eingesetzte Mengen an Monomeren und Charakterisierung der erhaltenen Polymere

30

	LMA [g]	DMAEMA [g]	DMAEMA im Polymer [mol-%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	Betain- Gruppen [mol-%]
E1	7	1,08	19	18000	31000	16

E2	7	1,08	19	28000	51000	19
E3	7	1,08	21	13000	21000	21
E4	7	1,09	20	59000	158000	14,6
E5	7	0,48	10,7	52000	162000	7,5

5

Beispiel 2: Fällung von ZnO-Partikeln

Die Fällung von ZnO-Partikeln erfolgt nach folgender Methode:

- 10 1. Herstellung jeweils einer inversen Emulsion einer wässrigen Lösung von 0,4g $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 1,1g Wasser (Emulsion 1) und 0,15g NaOH in 1,35g Wasser (Emulsion 2) mittels Ultraschall. Emulsion 1 und Emulsion 2 enthalten jeweils 150 mg eines statistischen Copolymeren E1 – E5 aus Tabelle 1.
- 15 2. Ultraschallbehandlung des Gemisches aus Emulsion 1 und Emulsion 2 und anschließende Trocknung.
3. Reinigung von Natriumacetat durch Waschen des erhaltenen Feststoffes mit Wasser.
4. Trocknung und Wiederdispergierung des durch den Emulgator an
- 20 der Oberfläche funktionalisierten Pulvers durch Rühren in Toluol.

FT-IR Spektroskopie und Röntgenbeugung weisen die Entstehung von ZnO nach. Weiterhin sind im Röntgendiagramm keine Reflexe von Natriumacetat sichtbar.

- 25 Somit führt Beispiel 2 zu einem Produkt, das aus dem synthetisierten Makrotensid und Zinkoxidpartikeln besteht.

30

Copolymer	Durchmesser [nm] (Lichtstreuung)	Varianz [nm]	Anteil ZnO (w%)
E1	37	30	30,3
E2	66	53	30,5

E3	50	41	32
----	----	----	----

Vergleichsbeispiel 2a: Verwendung des Emulgators ABIL EM 90®

5

Die Durchführung gemäß Beispiel 2 mit den kommerziell erhältlichen Emulgator ABIL EM 90® (Cetyl Dimethicone Copolyol, Fa. Goldschmidt) anstelle des statischen Copolymeren aus Beispiel 1 führt nicht zu einer stabilen Emulsion. Die erhaltenen Teilchen zeigen Durchmesser

10

Beispiel 3: Fällung von Siliciumdioxid

15

Die Fällung von SiO₂-Partikeln erfolgt nach folgender Methode:

1. Herstellung jeweils einer inversen Emulsion einer wässrigen Lösung von Na₂SiO₃ (Emulsion 1) und H₂SO₄ (Emulsion 2) mittels Ultraschall (Konzentrationen entsprechend der Tabelle 2).

20

2. Ultraschallbehandlung des Gemisches aus Emulsion 1 und Emulsion 2 und anschließende Trocknung.

3. Reinigung durch Waschen des erhaltenen Feststoffes mit Wasser.

4. Trocknung und Wiederdispergierung des erhaltenen Pulvers.

FT-IR Spektroskopie und Röntgenbeugung weisen die Entstehung von SiO₂ und das Nicht-Vorhandensein / Fehlen von Natriumsilicat nach.

25

Somit führt die Stufe zu einem Produkt, das aus dem synthetisierten Makrotensid und Siliciumdioxidpartikeln besteht.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Emulsionen und Charakterisierung der Produkte

30

Versuch	Emulsion E1	Emulsion E2	Teilchen- größe der	Standard- abweichung
---------	-------------	-------------	------------------------	-------------------------

- 14 -

			Nano-partikel [nm]	[nm]
5	3a	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 1,25 g Wasser 1,25 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 2,2 g Wasser; 0,3 g H ₂ SO ₄	59 19
10	3b	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 1,25 g Wasser; 1,00 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 1,76 g Wasser; 0,24 g H ₂ SO ₄	40 15
15	3c	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 0,75 g Wasser; 0,75 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E4); 11,7 g Toluol; 1,32 g Wasser; 0,18 g H ₂ SO ₄	50 20
20	3d	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 0,75 g Wasser; 0,75 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 1,32 g Wasser; 0,18 g H ₂ SO ₄	43 15
25	3e	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 1,25 g Wasser; 1,25 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 2,2 g Wasser; 0,3 g H ₂ SO ₄	53 12
	3f	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 1,0 g Wasser; 1,0 g Na ₂ SiO ₃	0,15 g Polymer-tensid (E5); 11,7 g Toluol; 1,76 g Wasser; 0,24 g H ₂ SO ₄	93 30

30

Beispiel 4: Polymerzubereitung

Eine Dispersion der Partikel aus Beispiel 2-E1 in PMMA-Lack wird durch Mischen hergestellt, auf Glassubstrate aufgetragen und getrocknet. Der ZnO-Anteil nach dem Trocknen liegt bei 10 Gew.-%. Die Filme zeigen eine kaum wahrnehmbare Trübung. Messungen mit einem UV-VIS-Spektrometer bestätigen diesen Eindruck. Die Probe zeigt abhängig von der Schichtdicke folgende Absorptionswerte (angegeben ist der Prozentsatz des eingestrahnten Lichtes der in Transmission verloren geht)

10	Schichtdicke	UV-A (350nm)	VIS (400 nm)
	1,2µm	35%	4%
	1,6µm	40%	5%
	2,2µm	45%	7%

15	Vergleich:		
	(ZnO (reinst., Fa. Merck) in PMMA-Lack wie oben)		
	2µm	64%	46%

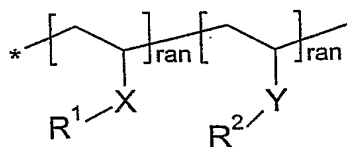
20

25

30

Patentansprüche

1. Verwendung von statistischen Copolymeren enthaltend mindestens eine Struktureinheit mit hydrophoben Resten und mindestens eine
5 Struktureinheit mit hydrophilen Resten als Emulgator.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere als Emulgator bei der Synthese von Nanopartikeln aus Emulsionen verwendet werden.
- 10 3. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Struktureinheiten mit hydrophoben Resten zu Struktureinheiten mit hydrophilen Resten in den statistischen Copolymeren im Bereich 1:2
15 bis 500:1, vorzugsweise im Bereich 1:1 bis 100:1 und insbesondere bevorzugt im Bereich 7:3 bis 10:1 liegt.
4. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere Molgewicht der
20 statistischen Copolymere im Bereich von $M_w = 1000$ bis $1\,000\,000$ g/mol, vorzugsweise im Bereich von $100\,000$ bis $200\,000$ g/mol liegt.
5. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche,
25 dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere der Formel I entsprechen, wobei



X und Y den Resten üblicher nichtionischer oder ionischer Monomere entsprechen und

5 R^1 steht für Wasserstoff oder eine hydrophobe Seitengruppe, vorzugsweise ausgewählt aus den verzweigten oder unverzweigten Alkylresten mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen bei denen ein oder mehrere, vorzugsweise alle H-Atome durch Fluor-Atome ersetzt sein können, und

10 R^2 steht für eine hydrophile Seitengruppe, die vorzugsweise einen Phosphonat-, Sulfonat-, Polyol- oder Polyether-Rest aufweist, und wobei innerhalb eines Moleküls $-X-R^1$ und $-Y-R^2$ jeweils mehrere verschiedene Bedeutungen haben können.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass X und Y unabhängig voneinander stehen für $-O-$, $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-NH-$,
15 $-(CH_2)_n-$, Phenylen oder Pyridiyl.

7. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Struktureinheit mindestens ein quaternäres Stickstoffatom enthält, wobei R^2
20 vorzugsweise steht für eine Seitengruppe $-(CH_2)_m-(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-SO_3^-$ oder eine Seitengruppe $-(CH_2)_m-(N^+(CH_3)_2)-(CH_2)_n-PO_3^{2-}$, wobei m steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 6, insbesondere bevorzugt 2, und n steht für eine ganze Zahl aus dem Bereich von 1 bis 30, vorzugsweise aus dem Bereich 1 bis 8, insbesondere bevorzugt 3.
25

8. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Struktureinheit ein
30 Oligo- oder Polymer, vorzugsweise ein Makromonomer ist, wobei Polyether, Polyolefine und Polyacrylate als Makromonomere insbesondere bevorzugt sind.

9. Verfahren zur Herstellung polymermodifizierter Nanopartikel, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Schritt a) eine inverse Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Erzeugung von Partikeln im Schritt b) durch Umsetzung der Precursoren oder durch Abkühlen der Schmelze erfolgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Precursoren mit einer Säure, einer Lauge, einem Reduktions- oder Oxidationsmittel umgesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass ein Natriumsilicat als Precursor mit einer Säure oder Lauge zu Siliciumdioxid umgesetzt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine lösliche Verbindung eines edlen Metalls, vorzugsweise Silbernitrat, mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Citronensäure zu dem Metall umgesetzt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine lösliche Metallverbindung, vorzugsweise eine lösliche Pb-, Cd-, Zn-Verbindung mit Schwefelwasserstoff zu dem Metallsulfid umgesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass eine lösliche Metallverbindung, vorzugsweise Calciumchlorid, mit Kohlendioxid zu einem Metallcarbonat umgesetzt wird.
- 5 16. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tröpfengröße in der Emulsion im Bereich von 5 bis 500 nm, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 nm liegt.
- 10 17. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt b) eine zweite Emulsion, in der ein Reaktionspartner für die Precursoren emulgiert vorliegt, mit der Precursor-Emulsion aus Schritt a) vermischt wird.
- 15 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Emulsionen durch Ultraschalleinwirkung miteinander vermischt werden.
- 20 19. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ein oder mehreren Precursoren ausgewählt werden aus wasserlöslichen Metall-Verbindungen, vorzugsweise Silicium-, Cer-, Cobalt-, Chrom-, Nickel-, Zink-, Titan-, Eisen-, Yttrium- oder Zirkonium-Verbindungen und die Precursoren vorzugsweise mit einer Säure oder Lauge umgesetzt werden.
- 25 20. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Coemulgator, vorzugsweise ein nicht-ionisches Tensid eingesetzt wird.

Zusammenfassung

Verwendung von statistischen Copolymeren

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von statistischen Copolymeren enthaltend mindestens eine Struktureinheit mit hydrophoben Resten und mindestens eine Struktureinheit mit hydrophilen Resten als Emulgatoren, insbesondere bei der Synthese von Nanopartikeln, sowie

10

Herstellverfahren für solche Partikel bei dem in einem Schritt a) eine inverse Emulsion, enthaltend einen oder mehrere wasserlösliche Precursoren für die Nanopartikel oder eine Schmelze, mit Hilfe eines statistischen Copolymeren aus mindestens einem Monomer mit

15

hydrophoben Resten und mindestens einem Monomer mit hydrophilen Resten hergestellt wird und in einem Schritt b) Partikel erzeugt werden.

20

25

30